

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-015403

(43)Date of publication of application : 17.01.1997

(51)Int.Cl.

G02B 5/00
G08K 3/04
G09D 17/00
G02B 5/20
G02F 1/1335
G03F 7/004
G03F 7/037

(21)Application number : 08-109238

(22)Date of filing : 30.04.1996

(71)Applicant : TORAY IND INC

(72)Inventor : INOUE KEIJIRO
TOMITA FUMIO
GOTO TETSUYA

(30)Priority

Priority number : 07106567 Priority date : 28.04.1995 Priority country : JP
07106568 28.04.1995 JP

(54) RESIN BLACK MATRIX, BLACK PASTE, COLOR FILTER AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to improve dispersibility, to enhance light shieldability, to improve pattern workability, to obviate film peeling and to improve display grade by dispersing a specific carbon black as a light shielding agent into a resin.

SOLUTION: This black matrix is required to finely disperse the carbon black in order to obtain the high light shieldability and includes the black matrix prepd. by dispersing the specific carbon black as the light shielding material into the resin. The specific carbon black refers to the carbon black satisfying at least one among the following (A) to (D): (A) The pH value is ≤ 6.5 . (B) The carboxyl group concn. $[\text{COOH}]$ on the surface is $0.001 < [\text{COOH}]$ in molar ratio per total carbon atom. (C) The hydroxyl group concn. $[\text{OH}]$ of the surface is $0.001 < [\text{OH}]$ in molar ratio per total carbon atom. (D) The sulfone group concn. $[\text{SO}_3\text{H}]$ of the surface is $0.001 < [\text{SO}_3\text{H}]$ in molar ratio per total carbon atom.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.05.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3196638

[Date of registration] 08.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3196638号

(P3196638)

(45)発行日 平成13年 8 月 6 日(2001.8.6)

(24)登録日 平成13年 6 月 8 日(2001.6.8)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号

G 0 2 B 5/00

C 0 8 K 3/04

C 0 9 D 17/00

G 0 2 B 5/20 1 0 1

G 0 2 F 1/1335 5 0 5

F I

G 0 2 B 5/00 B

C 0 8 K 3/04

C 0 9 D 17/00

G 0 2 B 5/20 1 0 1

G 0 2 F 1/1335 5 0 5

請求項の数19(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平8-109238

(22)出願日 平成 8 年 4 月 30 日(1996.4.30)

(65)公開番号 特開平9-15403

(43)公開日 平成 9 年 1 月 17 日(1997.1.17)

審査請求日 平成10年 5 月 13 日(1998.5.13)

(31)優先権主張番号 特願平7-106567

(32)優先日 平成 7 年 4 月 28 日(1995.4.28)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平7-106568

(32)優先日 平成 7 年 4 月 28 日(1995.4.28)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

(72)発明者 井上 敬二郎

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ

株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 富田 文雄

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ

株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 後藤 哲哉

滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ

株式会社滋賀事業場内

審査官 森内 正明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂ブラックマトリックス、黑色ペースト、カラーフィルタおよび液晶表示素子

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】非感光性ポリイミド樹脂中に遮光剤を分散せしめてなる樹脂ブラックマトリックスにおいて、該遮光剤として下記 (A) ~ (C) のうち少なくとも 1 つを満たすカーボンブラックを用いることを特徴とする樹脂ブラックマトリックス。

(A) 表面のカルボキシル基濃度 $[COOH]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [COOH]$ である。

(B) 表面の水酸基濃度 $[OH]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [OH]$ である。

(C) 表面のスルホン基濃度 $[SO_3H]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [SO_3H]$ である。

【請求項 2】遮光剤の平均 1 次粒径が $5 \sim 40 \text{ nm}$ であ

2

ることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂ブラックマトリックス。

【請求項 3】遮光剤の平均 2 次粒径が $5 \sim 100 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂ブラックマトリックス。

【請求項 4】遮光剤として、カーボンブラックと該カーボンブラックに対して補色の顔料を含むことを特徴とする請求項 1 記載の樹脂ブラックマトリックス。

【請求項 5】カーボンブラックに対して補色の顔料が、青色および/または紫色の顔料であることを特徴とする請求項 4 記載の樹脂ブラックマトリックス。

【請求項 6】遮光剤中にしめるカーボンブラックの割合が $50 \text{ 重量}\%$ 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂ブラックマトリックス。

【請求項 7】非感光性ポリイミド前駆体溶液中に遮光剤

を分散せしめてなる黒色ペーストにおいて、該遮光剤として下記(A)～(C)のうち少なくとも1つを満たすカーボンブラックを用いることを特徴とする黒色ペースト。

(A) 表面のカルボキシル基濃度 $[COOH]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [COOH]$ である。

(B) 表面の水酸基濃度 $[OH]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [OH]$ である。

(C) 表面のスルホン基濃度 $[SO_3H]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [SO_3H]$ である。

【請求項8】遮光剤の平均1次粒径が $5 \sim 40 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項7記載の黒色ペースト。

【請求項9】遮光剤の平均2次粒径が $5 \sim 100 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項7記載の黒色ペースト。

【請求項10】遮光剤として、カーボンブラックと該カーボンブラックに対して補色の顔料を含むことを特徴とする請求項7記載の黒色ペースト。

【請求項11】カーボンブラックに対して補色の顔料が、青色および／または紫色の顔料であることを特徴とする請求項10記載の黒色ペースト。

【請求項12】遮光剤中にしめるカーボンブラックの割合が50重量%以上であることを特徴とする請求項7記載の黒色ペースト。

【請求項13】N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドの中から選ばれたアミド系極性溶媒を溶剤の主成分とすることを特徴とする請求項7記載の黒色ペースト。

【請求項14】少なくともラクトン系溶媒を含むことを特徴とする請求項7記載の黒色ペースト。

【請求項15】少なくとも表面張力が $26 \sim 33 \text{ dyne/cm}$ のエチレングリコール系またはプロピレングリコール系のエーテルアセテート溶媒を含むことを特徴とする請求項7記載の黒色ペースト。

【請求項16】Cassonの流動方程式による降伏値が 0.1 Pa 以下であることを特徴とする請求項7記載の黒色ペースト。

【請求項17】粘度が $5 \sim 1000 \text{ cP}$ であることを特徴とする請求項7記載の黒色ペースト。

【請求項18】請求項1記載の樹脂ブラックマトリックスを有することを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項19】請求項18記載のカラーフィルタを有することを特徴とする液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示素子のカラーフィルタなどに使用される樹脂ブラックマトリックスおよびそれを製造するための黒色ペーストに関するものであり、さらに詳しくは、遮光性に優れ、高い寸法精

度を有し、かつ膜剥がれが生じにくいなど、優れた特性を有する樹脂ブラックマトリックスおよびそれを製造するための黒色ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、液晶表示用カラーフィルタは、光透過性基板上に形成された赤、緑、青の三原色の画素を一絵素として多数の絵素から構成されている。そして、各画素間には、表示コントラストを高めるために一定の幅を持つ遮光領域（画面上では、一般に黒色に見えることから、ブラックマトリックスと称されている）が設けられている。

【0003】従来のカラーフィルタは、予めフォトリソグラフィ法で作製されたブラックマトリックスを利用しており、微細なパターンからなる金属薄膜により形成されることが多い。このブラックマトリックスに用いられている金属としては、Cr、Ni、Al等があり、その形成方法としては、スパッタ法や真空蒸着法などの真空薄膜形成法が広く用いられている。次に、微細なパターンを形成するために、通常フォトリソグラフィ法によりフォトレジストのパターンを形成した後、このレジストパターンをエッチングマスクとして金属薄膜のエッチングを行なう。この工程により、フォトレジストの微細パターンと一致する金属薄膜の微細パターンを形成することができる。

【0004】また、画素を形成する方法としては、フォトリソグラフィ法を用いて形成した可染媒体を染色する方法、感光性の顔料分散組成物を用いる方法、非感光性の顔料分散組成物をエッチングする方法、パターンニングした電極を利用した電着法などの他に、低コストの製造方法として印刷法やインクジェット法で着色部分を形成する方法もある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、金属薄膜により形成されたブラックマトリックスは、金属薄膜を形成する工程での製造コストが高く、カラーフィルタそのものの価格を引き上げる原因になっている。さらに、ブラックマトリックス用の金属薄膜として一般に用いられているCrは反射率が高いため、外光の強い場所ではCr面からの反射光も強く、特に透過型のディスプレイにカラーフィルタを組み込んだ場合には、表示品位を著しく損ねるという問題があった。ブラックマトリックスの反射率を低くさせるために、Crと光透過性基板間に酸化クロムのような層を設ける方法が提案されているが、ブラックマトリックスの製造コストはさらに増加することになり、コストダウンの点からは好ましくない。

【0006】このため、例えば遮光剤によって着色された樹脂をパターンニング化してブラックマトリックスを形成した後、画素を形成してカラーフィルタを製造する方法が提案されている。しかしながら、従来の金属薄膜と比べると、まだ十分な遮光性が得られてはいない。その

ため、液晶表示において、ブラックマトリックス通してバックライト光が表示面に漏れてくるという問題があった。そのため、特に黒色や輝度の低い色を表示した場合、所望の色が表示できないという重大な問題があった。一方、遮光性を向上させるためにはブラックマトリックスの膜厚を厚くすればよいが、今度は、カラーフィルタ表面の平坦性が低下して、画質が低下するという新たな問題が発生する。

【0007】本発明は、かかる技術の諸欠点に鑑み、創案されたもので、その目的とするところは、高い遮光性を有し、液晶表示素子に組み込んだ場合に優れた画質を表示できるカラーフィルタ用樹脂ブラックマトリックスおよびそれを製造するための黒色ペーストに関する。

【0008】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、以下の樹脂ブラックマトリックスおよびそれを製造するための黒色ペーストによって達成できる。

【0009】すなわち、非感光性ポリイミド樹脂中に遮光剤を分散せしめてなる樹脂ブラックマトリックスにおいて、該遮光剤として下記(A)～(C)のうち少なくとも1つを満たすカーボンブラックを用いることを特徴とする樹脂ブラックマトリックス、非感光性ポリイミド前駆体溶液中に遮光剤を分散せしめてなる黒色ペーストにおいて、該遮光剤として下記(A)～(C)のうち少なくとも1つを満たすカーボンブラックを用いることを特徴とする黒色ペースト、前記樹脂ブラックマトリックスを有することを特徴とするカラーフィルタおよび該カラーフィルタを有することを特徴とする液晶表示素子である。

【0010】(A) 表面のカルボキシル基濃度 $[COOH]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [COOH]$ である。

【0011】(B) 表面の水酸基濃度 $[OH]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [OH]$ である。

【0012】(C) 表面のスルホン基濃度 $[SO_3H]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [SO_3H]$ である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、詳細に説明する。

【0014】本発明のブラックマトリックスは、高い遮光性を得るために、カーボンブラックを微分散する必要があり、樹脂中に遮光剤として特定のカーボンブラックを分散したものである。特定のカーボンブラックとは、下記(A)～(C)のうち少なくとも1つを満たすカーボンブラックである。

【0015】(A) 表面のカルボキシル基濃度 $[COOH]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [COOH]$ である。

【0016】(B) 表面の水酸基濃度 $[OH]$ が、全炭

素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [OH]$ である。

【0017】(C) 表面のスルホン基濃度 $[SO_3H]$ が、全炭素原子あたりのモル比で、 $0.001 < [SO_3H]$ である。

【0018】表面のカルボキシル基濃度 $[COOH]$ は、より好ましくは 0.002 以上、さらに好ましくは 0.003 以上であることが分散安定性の点から望ましい。上限は特に限定されないが、通常 $[COOH] = 0.1$ がカーボンブラックの製造上の上限である。

【0019】また、表面の水酸基濃度 $[OH]$ は、より好ましくは 0.002 以上、さらに好ましくは 0.003 以上であることが分散安定性の点から望ましい。水酸基としては、中性を示すアルコール性水酸基と酸性を示すフェノール性水酸基があるが、フェノール性水酸基の量が重要である。したがって、フェノール性水酸基の濃度が、水酸基の濃度の 50% 以上であることが好ましい。フェノール性水酸基の濃度は 0.005 以上であることが好ましい。また、表面の水酸基濃度 $[OH]$ の上限は特に限定されないが、通常 $[OH] = 0.1$ がカーボンブラックの製造上の上限である。

【0020】また、表面のスルホン基濃度 $[SO_3H]$ は、より好ましくは 0.002 以上、さらに好ましくは 0.003 以上であることが分散安定性の点から望ましい。上限は特に限定されないが、通常 $[SO_3H] = 0.1$ がカーボンブラックの製造上の上限である。

【0021】カーボンブラック表面の水酸基濃度、カルボキシル基濃度、スルホン基濃度を定量化する方法としては、XPSあるいはESCAと呼ばれているX線光電子分光法を用いることができる。特に化学修飾法と組み合わせるとX線光電子分光法を用いると有効である。例えば、カルボキシル基と水酸基とを区別するためには、無水トリフルオロ酢酸等と水酸基と反応させることによってラベル化させ、X線光電子分光法により検出されたF1Sピーク強度により、水酸基の濃度を定量化することができる。また、トリフルオロエタノール等とカルボキシル基と反応させることによってラベル化させ、X線光電子分光法により検出されたF1Sピーク強度により、カルボキシル基の濃度を定量化することができる。

【0022】カーボンブラックの表面に、水酸基やカルボキシル基を設ける方法としては、カーボン粉を製造後、高温下で遊離酸素と接触させ酸化させる方法、オゾン、 NO_2 などの酸化剤によって酸化させる方法、臭素および水によって、常圧下または加圧下で処理する方法、硝酸や硫酸など酸化性の溶液で酸化する方法などがあり、カーボンブラックの粉体表面にカルボキシル基、フェノール性水酸基などの酸性基を設ける。また、これらの方法を組み合わせても良い。さらに、発煙硫酸によるスルホン化などの化学反応によってスルホン基などの酸性基を設けることもできる。

【0023】カーボンブラックは、チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスクブラックと呼ばれているコンタクト法で製造されたもの、ガスファーネストブラック、オイルファーネストブラックと呼ばれているファーネスト法で製造されたもの、サーマルブラック、アセチレンブラックと呼ばれているサーマル法で製造されたものなどを用いることができるが、チャンネルブラック、ガスファーネストブラック、オイルファーネストブラックが好ましく、特にファーネストブラックがより好ましい。

【0024】ブラックマトリックスの遮光性を向上させるためには、粒径の小さいカーボンブラックを用いるのが好ましく、平均1次粒径が5～40 nmが好ましく、より好ましくは6～35 nm、さらに好ましくは8～30 nmである。

【0025】ブラックマトリックス中でのカーボンブラックの構造は、微細なカーボンブラックが凝集してカーボンブラックの2次粒子を形成しており、この粒子径の平均を平均2次粒径とすると、平均2次粒径が小さくなるよう微分散させることが好ましく、2次粒子を形成せず1次粒子で安定性よく分散せしめるのが理想的である。平均2次粒径としては、5～100 nmが好ましく、より好ましくは6～88 nm、さらに好ましくは8～75 nmである。これより大きければ十分な遮光性が得られず好ましくない。平均1次粒径、平均2次粒径の求め方としては、例えば透過型もしくは走査型電子顕微鏡等でカーボンブラックを観測し、JIS-R6002に準じて平均粒径を求める。

【0026】このような粒径の小さいカーボンブラックは、主として茶系統の色調を有する。そのため、カーボンブラックに対して補色の顔料を混合させ、無彩色にするのが好ましい。樹脂ブラックマトリックスとしては、樹脂中に、カーボンブラックと該カーボンブラックに対して補色の顔料からなる遮光剤を分散させてなるのが好ましい。茶色の補色としては、青、または紫系の色である。補色用の顔料としては、青色顔料または紫色顔料、さらには青色顔料と紫色顔料との混合物を用いることができる。ただし、着色した樹脂を用いる場合は、樹脂とカーボンブラックの混色に対して補色の顔料を用いる。代表的な顔料の具体的な例をカラーインデックス(CI)ナンバーで示す。青色顔料または紫色顔料としては、着色力の高い有機顔料が特に好ましく、青色顔料の例としてはピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、21、22、60、64などが挙げられるが、特にピグメントブルー15、15:1、15:2、15:6が好ましい。紫色顔料の例としてはピグメントバイオレット19、23、29、31、32、33、36、37、39、43、50などが挙げられるが、特にピグメントバイオレット23、31、33、43、50が好ましい。

【0027】これ以外にも遮光剤として、遮光性を低下

させない範囲で種々の遮光剤を添加してもよいが、高い遮光性を得るためには、遮光剤中にしめるカーボンブラックの割合を50重量%以上にするのが好ましく、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。カーボンブラック以外の遮光剤としては、酸化チタン、四酸化鉄などの金属酸化物粉、金属硫化物粉、金属粉の他に、赤、青、緑色等の顔料の混合物などを用いることができる。

【0028】本発明の無彩色の樹脂ブラックマトリックスとしては、XYZ表色系において、C光源またはF10光源において測定した樹脂ブラックマトリックスの透過光および反射光の色度座標(x, y)が、該光源の色度座標(x₀, y₀)に対して、 $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 \leq 0.01$ であることが好ましく、より好ましくは $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 < 0.0025$ 、更に好ましくは $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 < 0.0004$ である。

【0029】また、カラー液晶表示素子は、通常視認性向上のためのバックライト光源が設けられている。本発明の樹脂ブラックマトリックスは、バックライト照射時に液晶表示素子上に樹脂ブラックマトリックスを通して漏れてくる光のXYZ表色系における色度座標(x, y)が、該バックライトの色度座標(x₀, y₀)に対して、 $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 \leq 0.01$ であることが好ましく、より好ましくは $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 < 0.0025$ 、更に好ましくは $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 < 0.0004$ である。

【0030】また、バックライトは、通常カラーフィルタの赤色、青色、緑色画素の透過スペクトルのピークにエネルギーが集中する三波長光源が用いられている。三波長光源は、可視域(400～700 nm)において特定の3波長において光のエネルギーの強いピークがあり、これを主波長と呼ぶ。主波長の定義としては、波長400～490 nmの範囲における青系色の光のエネルギーの最も高いピークを中心に±10 nmの範囲、波長490～580 nmの範囲における緑系色にて、エネルギーの最も高いピークを中心に±10 nmの範囲、波長580～675 nmの範囲における赤系色の光において、エネルギーの最も高いピークを中心に±10 nmの範囲とする。通常、440～460 nm、530～550 nm、600～620 nmの範囲である。

【0031】これらの各主波長における樹脂ブラックマトリックスの透過率としては、それらの最大値が最小値の4倍を超えないことが好ましく、より好ましくは2倍を超えないこと、さらに好ましくは1.5倍を超えないことが好ましい。これ以上差が大きくなると、三波長光源を通して漏れてきた光が着色し、画像表示品位を損ねてしまう。ただし、各主波長における樹脂ブラックマトリックスの透過率としては、エネルギーの最も高いピークを中心に±10 nm、-10 nmの3点における平均

値とする。

【0032】ブラックマトリックスは、波長430～640nmの可視光域においてブラックマトリックスの膜厚1μmあたりの光学濃度が2.3以上の遮光性を有しているのが好ましい。より好ましくは3.1以上、さらに好ましくは3.5以上である。以下、波長430～640nmの可視光域において膜厚1μmあたりの光学濃度を遮光性と定義する。遮光性を向上させるためには、遮光剤の分散および分散安定性を向上させるのが重要である。また、このような高い遮光性を得るには、ブラックマトリックス中に含まれるカーボンブラックの割合を、好ましくは35重量%以上、より好ましくは45重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上とするのが望ましい。

【0033】また、波長400～700nmの可視光域におけるブラックマトリックスのXYZ表色系における原刺激Yは、0.50以下であることが好ましく、より好ましくは0.079以下、さらに好ましくは0.025以下である。

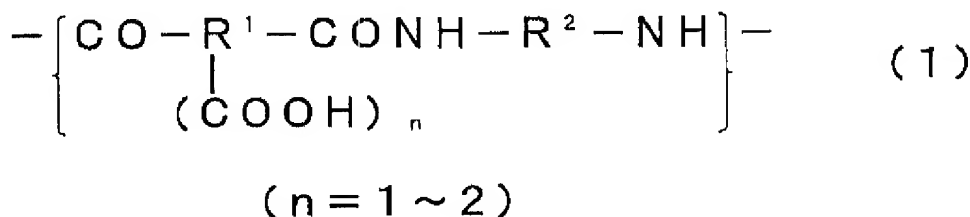
【0034】ブラックマトリックスの膜厚としては、120μm未満にするのが好ましく、より好ましくは0.75*

*μm以下、さらに好ましくは0.5μm以下である。ブラックマトリックスの膜厚を薄くするほど、カラーフィルタ上での表面断差が小さくなり好ましい。また、ブラックマトリックスの膜厚を0.5μm以下にすることによって、保護層を省略することもでき、特に好ましい。下限としては特に限定されないが、ブラックマトリックスの強度、パターン寸法精度などの点から0.3μm以上が好ましい。

【0035】ブラックマトリックス用の樹脂としては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、PVA、ゼラチン、ポリエステル樹脂、ポリビニル樹脂等が挙げられる。画素や保護膜に用いる樹脂よりも高い耐熱性を有するのが好ましく、250℃以上の耐熱性を有するポリイミド樹脂がより好ましい。ポリイミド樹脂としては、ポリアミドイミドも含まれ、特に限定されないが、通常一般式(1)で表わされる構造単位を主成分とするポリイミド前駆体(n=1～2)を、加熱もしくは適当な触媒によってイミド化するものが好適に用いられる。

【0036】

【化1】



【0037】上記一般式(1)中、R¹は少なくとも2個以上の炭素原子を有する3価または4価の有機基である。耐熱性の面から、R¹は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ、炭素数6～30の3価または4価の基が好ましい。R¹の例として、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ピフェニルトリフルオロプロパン基、シクロブチル基、シクロペンチル基などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0038】R²は少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基であるが、耐熱性の面から、R²は環状炭化水素、芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6～30の2価の基が好ましい。

【0039】R²の例として、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ピフェニルトリフルオロプロパン基、ジフェニルメタン基、ジシクロヘキシル

メタン基などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0040】構造単位(1)を主成分とするポリイミドは、R¹、R²がこれらのうち各々1種から構成されていても良いし、各々2種以上から構成される共重合体であってもよい。さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲でジアミン成分として、シロキサン構造を有するビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンを共重合するのが好ましい。

【0041】構造単位(1)を主成分とするポリイミドの具体的な例として、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルトリフルオロプロパンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,4'-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物などからなる群から選ばれた1種以上のカルボン酸二無水物と、パラフェニレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジ

フェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンなどの群から選ばれた1種以上のジアミンから合成されたポリイミド前駆体が挙げられるが、これらに限定されない。これらのポリイミド前駆体は公知の方法すなわち、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを選択的に組み合わせ、溶媒中で反応させることにより合成される。

【0042】また、通常、ポリイミド前駆体の分子末端を封止し、重合を停止するために無水マレイン酸等のジカルボン酸無水物を添加する。しかし、ポリイミド樹脂の分子末端がアミン基である方が、遮光剤の分散性が向上し、さらに好ましい。分子末端がアミン基である割合は、好ましくは50%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。ポリイミド樹脂の分子末端をアミン基にするためには、ポリイミド前駆体の合成時に、テトラカルボン酸二無水物のモル数に対してジアミンのモル数をやや多くするようにして、溶媒中で反応させることが好ましい。具体的には、ジアミン100モルに対して、テトラカルボン酸二無水物を好ましくは100~90モル、より好ましくは98~93モル、さらに好ましくは97~95モルにする。

【0043】これらポリイミド樹脂の中でも、特に、可視光域の波長での光吸収の高いものの方がブラックマトリックスの遮光性も高くなり、より好ましい。すなわち、膜厚2μmのポリイミド膜において、波長400~700nmの可視光でのXYZ表色系における原刺激Yが9.6以下のポリイミド樹脂を用いるのが好ましく、より好ましくは9.0以下、さらに好ましくは8.0以下である。

【0044】具体的には、例えばテトラカルボン酸二無水物としては、酸二無水物残基の電子吸引性が高い程好ましく、ベンゾフェノン基のようなケトンタイプのもの、ジフェニルエーテル基のようなエーテルタイプのもの、フェニル基を有するもの、ジフェニルスルホン基のようなスルホン基を有するものなど好ましい。例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などである。ジアミンとしてはジアミン残基の電子供与性が強い程好ましく、ビフェニル基、p-, p-置換またはm-, p-置換構造のジアミノジフェニルエーテル、メチレンジアニリン、ナフタレン基、ペリレン基などを有するものが好ましく、4, 4'-、または3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンなどである。また、これらの芳香族環にニトロ基が置換された構造を有するものも好ましい。

【0045】本発明の樹脂ブラックマトリックスは、樹脂溶液中に前記特定のカーボンブラックからなる遮光剤を分散した黑色ペーストを用い、塗布法で形成せしめることができる。

【0046】黑色ペースト中のカーボンブラックの平均1次粒径、平均2次粒径の求め方としては、例えば黑色ペーストを塗布、乾燥後、透過型もしくは走査型電子顕微鏡等でカーボンブラックを観測し、JIS-R6002に準じて平均粒径を求める。

【0047】また、カーボンブラックに対して補色の顔料を混合させ、無彩色にするのが好ましく、本発明の黑色ペーストとしては、樹脂溶液中に、カーボンブラックと該カーボンブラックに対して補色の顔料からなる遮光剤を分散させてなるのが好ましい。例えば、青色顔料または紫色顔料、さらには青色顔料と紫色顔料との混合物を用いることができ、特に、着色力の高い有機顔料が好ましい。

【0048】これ以外にも遮光剤として、遮光性を低下させない範囲で種々の遮光剤を添加してもよいが、高い遮光性を得るためには、遮光剤中にしめるカーボンブラックの割合を50重量%以上にするのが好ましく、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上である。カーボンブラック以外の遮光剤としては、酸化チタン、四酸化鉄などの金属酸化物粉、金属硫化物粉、金属粉の他に、赤、青、緑色等の顔料の混合物などを用いることができる。

【0049】また、本発明の黑色ペーストの透過光の色としては、C光源またはF10光源を用い、XYZ表色系において、原刺激Yが、 $0.03 \leq Y \leq 0.3$ となる条件において、色度座標(x, y)が、光源の色度座標(x_0, y_0)に対して、 $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 \leq 0.01$ であることが好ましく、より好ましくは $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 < 0.0025$ 、更に好ましくは $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 < 0.0004$ である。

【0050】黑色ペーストの透過光の色測定方法としては、まず、光線透過率を測定する。黑色ペーストをガラス上に所定量塗布して、分光光度計で透過率を測定する方法、黑色ペーストをガラスセルに入れ、分光光度計で透過率を測定する方法などがある。光線透過スペクルから、C光源またはF10光源における原刺激X、Y、Zを計算し、色度座標を計算する。

【0051】樹脂溶液としては、ポリイミド前駆体、アクリル樹脂、PVA、ゼラチン、ポリエステル樹脂、ポリビニル樹脂等の溶液を用いることができる。画素や保護膜に用いる樹脂よりも高い耐熱性を有するのが好ましく、250℃以上の耐熱性を有するポリイミド前駆体溶液が好ましい。ポリイミド前駆体としては、前記ポリイミド前駆体を好ましく用いることができる。

【0052】したがって、ポリイミド前駆体の中でも、特に、可視光域の波長での光吸収の高いものの方がブラックマトリックスの遮光性も高くなり、より好ましい。すなわち、膜厚2μmのポリイミド膜において、XYZ表色系における原刺激Yが9.6以下のポリイミド樹脂を

用いるのが好ましく、より好ましくは90以下、さらに好ましくは80以下である。これらの値は、波長400～700nmの可視光でのポリイミド膜の光線透過率スペクトルを測定することにより計算できる。具体的には、例えばテトラカルボン酸二無水物としては、酸二無水物残基の電子吸引性が高い程好ましく、ベンゾフェノン基のようなケトンタイプのもの、ジフェニルエーテル基のようなエーテルタイプのもの、フェニル基を有するもの、ジフェニルスルホン基のようなスルホン基を有するものなどが好ましい。例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などである。ジアミンとしてはジアミン残基の電子供与性が強い程好ましく、ビフェニル基、p-, p-置換またはm-, p-置換構造のジアミノジフェニルエーテル、メチレンジアニリン、ナフタレン基、ペリレン基などを有するものが好ましく、4, 4', または3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、パラフェニレンジアミンなどである。また、これらの芳香族環にニトロ基が置換された構造を有するものも好ましい。

【0053】黒色ペースト溶媒としては、通常、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系極性溶媒、ラクトン系極性溶媒、ジメチルスルフォキシドなどが好適に使用されるが、カーボンブラックの分散効果を高めるためには、少なくともアミド系極性溶媒を含むものが好ましく、より好ましくはアミド系極性溶媒が主成分もしくはアミド系極性溶媒単独からなる溶媒を用いるのが好ましい。ここでアミド系極性溶媒が主成分である溶媒とは、n種類の溶媒からなる混合溶媒の場合、 $(1/n) \times 100$ 重量%よりも多く含むことを言う。例えば2成分系の溶媒の場合、アミド系極性溶媒が50重量%より多く含有されていることをいい、3成分系の溶媒の場合、アミド系極性溶媒が33重量%より多く含有されていることをいう。

【0054】さらに、カーボンブラック以外の遮光剤も添加する場合は、遮光剤の分散効果を高めるためには、さらにラクトン系極性溶媒を少なくとも含むことが好ましい。特に、分散剤としてロジン樹脂酸を用いた場合、特に有効に作用する。ラクトン類とは、脂肪族環状エステルで炭素数3～12の化合物をいい、具体的な例として、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられるが、特にポリイミド前駆体の溶解性の点で、 γ -ブチロラクトンが好ましい。このため、アミド系極性溶媒とラクトン系極性溶媒の混合溶媒にするのがより好ましい。

【0055】これら以外の溶媒としては、塗布性向上の

ため、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、エチルラクテートなど蒸発速度のより速い溶媒や、表面張力が26～33ダイン/cmのエチレングリコールもしくはプロピレングリコールのエーテルアセテート溶媒を添加するのが好ましく、好ましくは全溶媒中1～25重量%、さらに好ましくは5～20重量%混合させるのが望ましい。具体的にはプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテートなどがある。また、これらの溶媒を添加した溶液中でカーボンブラック等の遮光剤を分散させる方が、分散時の発熱が小さくなり、ゲル化が生じにくくなったり、分散性が向上したりして、より好ましい。

【0056】カーボンブラック等の遮光剤を分散させる方法としては、例えば、樹脂溶液中に遮光剤、分散剤を混合させた後、三本ロール、サンドグラインダー、ボールミル等の分散機中で分散させる方法などがある。カーボンブラック以外の遮光剤も用いる場合は、各遮光剤をそれぞれ単独で分散させた後、これらを混合させる方法、あるいは、カーボンブラックとそれ以外の遮光剤とを分け、それぞれ分散後、調合する方法などがより好適に用いられる。また、樹脂としてポリイミド前駆体を用いる場合、分散中におけるポリイミド前駆体間の反応、遮光剤とポリイミド前駆体の反応による粘度上昇、ゲル化等の防止のため、まず溶媒中に遮光剤を混合して、前分散を行なわせた後、ポリイミド前駆体を後から混合または分散させる方法がより好ましい。さらには、カーボンブラックやカーボンブラック以外の遮光剤を、それぞれ分散に適した溶媒、またはその溶媒を含むポリイミド前駆体で分散または混合させる方法がより好ましい。また、遮光剤を微分散させるために、分散強度、分散時間等は、適宜調整するのが好ましい。

【0057】黒色ペーストのレオロジー特性としては、Cassonの流動方程式による降伏値が0.1Pa以下であることが好ましく、より好ましくは0.01Pa以下、さらに好ましくは0.001Pa以下である。遮光剤の分散安定性が悪いと、これよりも降伏値が大きくなり、遮光剤の凝集が起こり、ブラックマトリックスの遮光性が低下したりするので、好ましくない。本発明の黒色ペーストは、所定のカーボンブラックを用いるため、低い降伏値が得られる。 S =ずり応力、 D =ずり速度、 τ_0 =降伏値、 μ_0 =Casson粘度とすると、流動方程式は式1で表わされ、降伏値は $D^{1/2}$ に対する $S^{1/2}$ のグラフにおける $S^{1/2}$ 軸の切片の2乗で求められる。

【0058】

【数1】

$$\sqrt{S} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\mu_0} \cdot \sqrt{D} \quad (\text{式1})$$

【0059】粘度は、塗布方式にあわせて適宜調製されるが、5～1000cPが好ましく、より好ましくは8～150cP、さらに好ましくは10～100cPである。

【0060】また、黒色ペーストには、遮光剤の分散性向上を目的に種々の添加剤を加えることができる。これ以外にも、塗布性やレベリング性向上を目的に種々の添加剤、界面活性剤等を加えることができる。

【0061】次に、光透過性基板上に、樹脂ブラックマトリックス、画素、保護膜をこの順に積層せしめてなる液晶表示素子用カラーフィルタを例にして説明する。まず最初に、黒色ペーストを光透過性基板上に塗布する。光透過性基板としては、特に限定されるものではなく、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、表面をシリカコートしたソーダライムガラスなどの無機ガラス類、有機プラスチックのフィルムまたはシートなどが好ましく用いられる。塗布方法は、ディップ塗布、ロールコータの他に、ホエラー、スピナーなどの回転塗布法が好的に用いられる。この後、熱風オーブン、ホットプレート等により乾燥し、セミキュアする。セミキュア条件は、用いたポリイミド前駆体の種類や塗布量によって若干異なるが、通常100～180℃で1～60分加熱するのが一般的である。非感光性のポリイミド前駆体を用いた場合は、この後フォトレジストを塗布し、プリベークし、光学マスクを用いて露光する。この後、現像液を用い、ディップ、シャワー、パドル法等でレジストの現像とブラックマトリックスのパターン化を連続して行なう。この後、剥離液を用いてディップ、シャワー、パドル法等でレジストを剥離する。最後に、イミド化するため、200～400℃で1～60分加熱し、キュアする。なお、ブラックマトリックス間には通常20～200μm程度の開口部が設けられており、後工程でこのスペースに画素が形成される。

【0062】次に、複数色の画素をブラックマトリックスの開口部に形成する。通常、各画素の画素の色は、赤、青、緑の3色であり、着色剤によって着色されている。画素に用いられる着色剤としては、有機顔料、無機顔料、染料などを好適に用いることができる。有機顔料としては、フタロシアニン系、アジレーキ系、縮合アゾ系、キナクリドン系、アントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系などが好適に用いられる。また、画素に用いられる樹脂としては、エポキシ系樹脂、アクリル系、ポリイミド系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリビニル系樹脂、ゼラチン等染色可能な動物性タンパク樹脂などの感光性または非感光性の材料を用いることができ、着色剤をこれらの樹脂中に分散もしくは溶

解させて着色するのが好ましい。

【0063】まず、着色剤を含む樹脂ペーストを塗布する。ディップ塗布、ロールコータの他に、ホエラー、スピナーなどの回転塗布法が好適に用いられる。この後、熱風やホットプレート等で乾燥することによって、ブラックマトリックス上に第1色目の着色層が全面にわたって形成される。通常カラーフィルタは複数色の画素からなるので、不必要な部分をフォトリソグラフィ法で除去し、所望の第1色目の画素パターンを形成する。画素膜厚としては0.5～3μm程度である。これを必要な色の画素だけ繰り返し、複数の色からなる画素を形成し、カラーフィルタを製造する。

【0064】この後、必要に応じて保護膜を積層する。保護膜としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂などがあり、特に限定されない。

【0065】また、これ以外にも、あらかじめ光透過性基板上にパターン化された画素を形成した後、感光性の黒色ペーストを塗布して、光透過性基板側から露光し、画素をマスクとして用いて画素間にブラックマトリックスを形成する方法、いわゆる裏露光方式などがある。

【0066】最後に、必要に応じてITO透明電極の積層およびパターンニング等を一般的な方法により行なうことができる。

【0067】なお、本発明の液晶表示素子用樹脂ブラックマトリックスは、上述のように液晶表示素子のカラーフィルタ側に設ける以外にも、対向する基板側に設けてもよい。例えば、TFT-LCDの場合は、TFTマトリックスアレイ基板側に、MIM-LCDの場合は、MIMマトリックスアレイ基板側に、STN-LCDの場合は対向するストライプ状電極基板側に設けてもよい。

【0068】この様にして製造された樹脂ブラックマトリックスを有するカラーフィルタを搭載した液晶表示素子を製造するには、例えば以下の方法によることができる。まずカラーフィルタ上に液晶配向膜を形成し、ラビング処理を行う。同様に配向膜を形成し、ラビング処理を行った対向基板と組み合わせる。ついで、基板間に液晶を注入して液晶セルの組み立てを行うことにより、上記カラーフィルタを液晶セル内部に有するカラー液晶表示素子が得られる。

【0069】本発明の液晶表示素子は、従来のブラックマトリックスを有する液晶表示素子と比較して、主にそのブラックマトリックスの反射率が低く、また無彩色であることに起因して

- (1) 明るい場所でも表示のコントラストが低下しない
- (2) 赤・緑・青の着色が鮮やかにみえる

- (3)黒が黒らしい
 (4)背景の写り込みが小さい
 (5)反射の色味がない
 という優れた表示特性を示す。

【0070】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0071】

【実施例】 [ポリイミド前駆体溶液の製造]

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 147gをN-メチル-2-ピロリドン 775gと共に仕込み、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 95.10gおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 6.20gを添加し、60℃で3時間反応させ、粘度600ポアズ(25℃)のポリイミド前駆体溶液を得た。平均重合度は約27で、両末端はアミン基を有し*

(1) カーボンブラックミルベース

カーボンブラック ($[C_{60}H] = 0.004$, 平均1次粒径26nm, 平均2次粒径57nm, ファーネストブラック)	4.6部
ポリイミド前駆体溶液	23.0部
N-メチルピロリドン	61.4部
ガラスビーズ	90.0部

(2) 青顔料ミルベース

ビグメントブルー15	2.2部
ポリイミド前駆体溶液	23.0部
Abietic acid	0.2部
γ-ブチロラクトン	63.6部
ガラスビーズ	90.0部

無アルカリガラス(日本電気ガラス(株)製、"OA-2")基板上にスピナーで塗布、80℃10分熱風乾燥した後、120℃で20分間セミキュアした。この後、ポジ型レジスト(Shipley "Microposit" RC100 30cp)をスピナーで塗布後、80℃20分乾燥した。キャノン(株)製露光機PLA-501Fを用い、フォトマスクを介して露光し、アルカリ現像液(Shipley "Microposit" 351)でポジ型レジストの現像およびポリイミド前駆体のエッチングを同時に行なった後、ポジ型レジストをメチルセルソルブアセテートで剥離した。さらに、300℃30分間キュアした。このようにして、厚み0.98μmで、開口部が縦方向240μm、横方向60μmの格子状ブラックマトリックスを設けた。

【0073】次に、赤、緑、青の顔料として各々Color Index No. 65300 Pigment Red 177で示されるジアントラキノ系顔料、Color Index No. 74265 Pigment Green 36で示されるフタロシアニングリーン系顔料Color Index No. 74160 Pigment Blue 15-4で示されるフタロシアニンブルー系顔料を用意した。ポリイミド前駆体溶液に上記顔料を各々混合分散させて、赤、緑、青の3種類の着色ペーストを得た。まず、光透過性のガラス基板のブラックマトリックス形成面側に緑ペーストを塗布し、80℃10分熱風乾燥し、120℃で20分間セミキュアし

*ていた。これを、無アルカリガラス(日本電気ガラス(株)製、"OA-2")基板上にスピナーで仕上がり膜厚が2μmになるように塗布、80℃10分熱風乾燥した後、120℃で20分間セミキュア、300℃30分間キュアした。このポリイミド膜の原刺激Yは95であった。

【0072】実施例1

下記の組成を有するカーボンブラックミルベース、青顔料ミルベースをホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散後、それぞれ全量を混合し、ガラスビーズを濾過により除去して、黒色ペーストを調製した。黒色ペーストの粘度は、 $32cP$ であり、降伏値は $1.0 \times 10^{-1} Pa$ であった。遮光剤としては、茶色のカーボンブラックとその補色顔料として青色顔料を用いた。

た。この後、ポジ型レジスト(Shipley "Microposit" RC100 30cp)をスピナーで塗布後、80℃20分乾燥した。マスクを用いて露光し、アルカリ現像液(Shipley "Microposit" 351)でポジ型レジストの現像およびポリイミド前駆体のエッチングを同時に行なった後、ポジ型レジストをメチルセルソルブアセテートで剥離し、幅約90μmで縦方向にストライプ状の緑色画素を幅方向にピッチ300μmとした。さらに、300℃30分間キュアした。画素層の厚さは1.5μmとした。水洗後、同様にして、ストライプ状の赤、青色の画素を、3色の画素間隔が10μmになるように形成した。

【0074】次に保護膜を積層した。保護膜としては、メチルトリメトキシシランに酢酸を加えて加水分解し、オルガノシラン縮合物を得た。3,3',4,4'-ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物と3-アミノプロピルトリエトキシシランとをN-メチル-2-ピロリドン溶媒中にて、モル比で1:2の割合で混合し、反応させてイミド基を有する縮合物を得た。該オルガノシラン混合物と該イミド基を有する縮合物およびN-メチル-2-ピロリドンとを重量比で5:2:4の割合で混合した組成物を、赤、青、緑の有機着色層が形成された基体上に塗布、キュアしてポリイミド変性シリコン重合体からなる厚さ3.0μmの保護層を得た。

19

【0075】ブラックマトリックスの遮光性はほとんど波長依存性がなく、波長430～640nmにおいて、2.5～2.8（光学濃度/ μm ）であった。このときの波長400～700nmにおける原刺激値Yは、0.40であった。

【0076】実施例2

下記の組成を有するカーボンブラックミルベース、紫顔*

(1) カーボンブラックミルベース

カーボンブラック（ $[\text{OH}] = 0.005$ 、平均1次粒径30nm、平均2次粒径60nm、ファーネストブラック）	2.3部
ポリイミド前駆体溶液	8.0部
N-メチルピロリドン	61.2部
ガラスビーズ	71.5部

(2) 紫顔料ミルベース

ピグメントバイオレット23	0.3部
ポリイミド前駆体溶液	1.2部
γ -ブチロラクトン	2.2部
ガラスビーズ	3.7部

(3) 青顔料ミルベース

ピグメントブルー15	1.1部
Abieticacid	0.1部
ポリイミド前駆体溶液	4.9部
γ -ブチロラクトン	8.8部
ガラスビーズ	14.9部

以下、実施例1と同様にしてカラーフィルタを得た。ただし、ブラックマトリックスの膜厚は、0.75 μm とした。ブラックマトリックスの遮光性はほとんど波長依存性がなく、波長430～640nmにおいて、3.1～3.4（光学濃度/ μm ）であった。このときの波長400～700nmにおける原刺激値Yは、0.32で※30

(1) カーボンブラックミルベース

カーボンブラック（ $[\text{SO}_3\text{H}] = 0.005$ 、平均1次粒径25nm、平均2次粒径55nm、ファーネストブラック）	2.3部
ポリイミド前駆体溶液	8.0部
N-メチルピロリドン	61.2部
ガラスビーズ	71.5部

以下、実施例1と同様にしてカラーフィルタを得た。ブラックマトリックスの遮光性はほとんど波長依存性がなく、波長430～640nmにおいて、3.1～3.4（光学濃度/ μm ）であった。このときの波長400～700nmにおける原刺激値Yは、0.32であった。

【0078】比較例1

カーボンブラックを下記のものを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてカラーフィルタを得た。

【0079】カーボンブラック（ $[\text{COOH}] \leq 0.001$ 、 $[\text{OH}] \leq 0.001$ 、 $[\text{SO}_3\text{H}] \leq 0.001$ 、平均1次粒径55nm、平均2次粒子径110nm、ファーネストブラック）

4.6部黒色ペーストの粘度は、60cPであり、降伏値は0.30Paであった。実施例1に比

20

* 料ミルベース、青顔料ミルベースをそれぞれホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散後、それぞれ全量を混合し、ガラスビーズを濾過して除去して、黒色ペーストを調製した。黒色ペーストの粘度は、25cPであり、降伏値は 5.0×10^{-5} Paであった。遮光剤としては、茶色のカーボンブラックとその補色顔料として青色顔料と紫色顔料を用いた。

※あった。

【0077】実施例3

下記の組成を有するカーボンブラックミルベース組成に変更した他は、実施例2と同様にして、黒色ペーストを調製した。黒色ペーストの粘度は、27cPであり、降伏値は 7.0×10^{-4} Paであった。

べ、ブラックマトリックスの遮光性は、波長430～640nmにおいて1.9～2.3（光学濃度/ μm ）と、遮光性が低下し、不合格であった。このときの波長400～700nmにおける原刺激値Yは、0.80であった。

【0080】比較例2

下記の組成を有するカーボンブラックミルベースをホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散後、それぞれ全量を混合し、ガラスビーズを濾過により除去して、黒色ペーストを調製した。黒色ペーストの粘度は、55cPであり、降伏値は0.2Paであった。遮光剤としては、茶色のカーボンブラックのみを用いた。

(1) カーボンブラックミルベース

21	22
カーボンブラック ($[\text{COOH}] \leq 0.001$, $[\text{OH}] \leq 0.001$, $[\text{SO}_3\text{H}] \leq 0.001$, 平均1次粒径55nm, 平均2次粒径110nm, フアーネストブラック)	4.6部
ポリイミド前駆体溶液	57.0部
N-メチルピロリドン	120.0部
ガラスビーズ	180.0部

実施例1と同様にしてカラーフィルタを得た。ただし、ブラックマトリックスの膜厚は、 $1.4\mu\text{m}$ とした。なお、ブラックマトリックスの遮光性は波長依存性が強く、長波長側で遮光性が低下した。遮光性は、波長430～640nmにおいて、 $1.5\sim 2.2$ (光学濃度/ μm) と、不合格であった。このときの波長400～700nmにおける原刺激値Yは0.3であった。

【0081】表1に、各実施例、比較例で用いたカーボンブラックの表面のカルボキシル基濃度 $[\text{COOH}]$ 、表面の水酸基濃度 $[\text{OH}]$ 、表面のスルホン基濃度 $[\text{SO}_3\text{H}]$ 、平均1次粒径、平均2次粒径、補色顔料の有無と、得られた黒色ペーストの粘度、降伏値、ブラックマトリックスの膜厚当たりの遮光性、遮光性の波長依存性の有無をまとめた。

20

【0082】表2に、C光源における各樹脂ブラックマトリックスの透過光の色度座標をまとめた。

【0083】表3に、バックライト照射時の各樹脂ブラックマトリックスの透過光の色度座標をまとめた。

【0084】表4に、バックライトの各主波長での各樹脂ブラックマトリックスの光線透過率をまとめた。

【0085】表5に、C光源における各黒色ペーストの透過光の色度座標をまとめた。

【0086】

【表1】

30

表 1

	カーボンブラック						補色顔料	黒ペースト		ブラックマトリックス	
	[COOH]	[OH]	[SO ₃ H]	平均1次粒径 (nm)	平均2次粒径 (nm)			粘度 (cP)	降伏値 (Pa)	屈折率の 差(OD/μm)	波長依存性
実施例 1	0.004	≤0.001	≤0.001	26	57		青	32	1.0×10^{-4}	2.5~2.8	ほとんどなし
実施例 2	≤0.001	0.005	≤0.001	30	60		青+紫	25	5.0×10^{-5}	3.1~3.4	ほとんどなし
実施例 3	≤0.001	≤0.001	0.005	25	55		青+紫	27	7.0×10^{-4}	3.1~3.4	ほとんどなし
比較例 1	≤0.001	≤0.001	≤0.001	55	110		青	60	3.0×10^{-1}	1.9~2.3	ほとんどなし
比較例 2	≤0.001	≤0.001	≤0.001	55	110		なし	55	2.0×10^{-1}	1.5~2.2	あり

[COOH], [OH], [SO₃H]は全炭素原子当たりのモル比

(12)

特許3196638

24

【0087】

【表2】

10

20

30

40

表 2

	C光源		ブラックマトリックス		$(x_0 - x)^2 + (y_0 - y)^2$
	x_0	y_0	x	y	
実施例 1	0. 3 1	0. 3 2	0. 3 2	0. 3 7	0. 0 0 3
実施例 2	0. 3 1	0. 3 2	0. 3 0	0. 3 1	0. 0 0 0
実施例 3	0. 3 1	0. 3 2	0. 3 0	0. 3 1	0. 0 0 0
比較例 2	0. 3 1	0. 3 2	0. 5 0	0. 4 2	0. 0 4 6

【0088】

* * 【表3】

表 3

	バックライト光源		ブラックマトリックス		$(x_0 - x)^2 + (y_0 - y)^2$
	x_0	y_0	x	y	
実施例 1	0. 3 4	0. 3 7	0. 3 5	0. 4 2	0. 0 0 3
実施例 2	0. 3 4	0. 3 7	0. 3 6	0. 3 6	0. 0 0 1
実施例 3	0. 3 4	0. 3 7	0. 3 6	0. 3 6	0. 0 0 1
比較例 2	0. 3 4	0. 3 7	0. 4 9	0. 4 4	0. 0 2 7

【0089】

* * 【表4】

表 4

	バックライト主波長での透過率(%)			透過率の比 (最大/最小)
	440~460nm	530~560nm	600~620nm	
実施例 1	0. 2 5	0. 4 4	0. 2 3	1. 9
実施例 2	0. 3 2	0. 3 2	0. 3 8	1. 2
実施例 3	0. 3 2	0. 3 8	0. 3 8	1. 2
比較例 2	0. 0 5	0. 3 0	0. 5 0	1 0

【0090】

【表5】

表 5

	C光源		黒色ペースト		$(x_0 - x)^2 + (y_0 - y)^2$
	x_0	y_0	y	x	
実施例 1	0.31	0.32	0.28	0.32	0.003
実施例 2	0.31	0.32	0.25	0.31	0.000
実施例 3	0.31	0.32	0.22	0.30	0.000
比較例 2	0.31	0.32	0.30	0.50	0.046

【0091】このようにして製造された樹脂ブラックマトリックスを有するカラーフィルタを搭載した液晶表示素子（TFT（薄膜トランジスタ）型）とその他のクロムブラックマトリックス、2層クロムブラックマトリッ

クスを有する液晶表示素子および比較としてCRT（カラーブラウン管）のコントラスト比（見え易さ：白輝度／黒輝度で一般に定義されているが、反射光がある場合には、（白輝度＋反射）／（黒輝度＋反射）で表される）の室内照度依存性を比較した（図1）。輝度はトップコンブラックマトリックス－5あるいはブラックマトリックス－7で測定した。室内照度が高い場合に、樹脂ブラックマトリックスを有するカラーフィルタを搭載した液晶表示素子のコントラスト比の低下が少なく、明るい場所でもその表示が見易いと言う結果が得られた。感覚的に知覚される樹脂ブラックマトリックスカラーフィルタ搭載の液晶表示素子の特徴は、

(1)赤・緑・青の着色が鮮やかにみえる

(2)黒が黒らしい

(3)背景の写り込みが小さい

(4)反射の色味がない

であった。

【0092】また、100名のモニター調査を行ったところ、統計的に樹脂ブラックマトリックスカラーフィルタ搭載の液晶表示素子の特徴を裏付けるデータが得られた。

【0093】本発明のカラーフィルタは、上述のように樹脂中に特定の遮光剤を分散することによって、色特性の優れたブラックマトリックスを有する液晶表示素子用カラーフィルタを得ることができ、表示品位の優れた液晶表示素子が得られた。

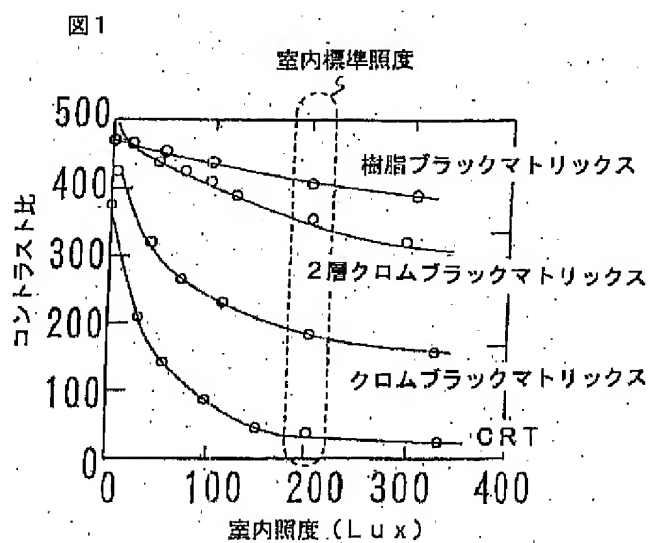
【0094】

【発明の効果】本発明の樹脂ブラックマトリックスは、上述のように樹脂中に遮光剤として特定のカーボンブラックを分散することによって分散性を向上することができ、遮光性が高く、パターン加工性に優れ、かつ膜剥がれなどが無いブラックマトリックスを得ることができ、表示品位の優れた液晶表示素子が得られる。また、樹脂溶液中に特定のカーボンブラックを分散することによって得られた黒色ペーストを塗布することによって、優れた樹脂ブラックマトリックスが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】コントラスト比の室内照度依存性を比較した図である。

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平6-67421 (J P, A)
 特開 平6-35188 (J P, A)
 特開 平4-63870 (J P, A)
 特開 昭47-34819 (J P, A)
 特開 昭50-28531 (J P, A)
 特開 昭50-141612 (J P, A)
 特開 昭50-142626 (J P, A)
 特開 昭55-89361 (J P, A)
 特開 平2-239204 (J P, A)
 特公 昭46-18368 (J P, B1)
 特公 昭52-2874 (J P, B1)
 国際公開95/35525 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)
 G02B 5/00 - 5/136
 G02B 5/20 - 5/28
 G02F 1/1335
 C08K 3/00 - 13/08
 C08L 1/00 - 101/14
 C09C 1/00 - 3/12
 C09D 1/00 - 201/10